



TITLE:

銅觸媒の物理化學的研究（第四報） 酸化銅による水素の吸着

AUTHOR(S):

長谷川, 繁夫

CITATION:

長谷川, 繁夫. 銅觸媒の物理化學的研究（第四報）酸化銅による水素の吸着. 物理化學の進歩 1945, 19(4/5): 132-140

ISSUE DATE:

1945-09-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46419>

RIGHT:

銅觸媒の物理化学的研究 (第四報)

酸化銅による水素の吸着

長谷川 繁夫

固体反応即ち固体が反応に與る場合、その反応が自觸的な経過を辿ることは一般に認められて居り、その多くの例が報告されてゐる¹⁾。金属酸化物の還元反応も、斯かる反応に屬するものであつて、既に種々の酸化物について種々なる方法に當つて研究されてゐる²⁾。著者は曩に水素による酸化銅の還元反応の速度を靜的に測定して、從來の研究と同様に反応は自觸的に進行することを見てその反應速度式を提出した³⁾。然るに一方金属酸化物の還元が自觸的に進行しないと云ふ實驗結果も報告されてゐるのである。例へば Larson and Smith⁴⁾ は流動法により、又 Lewis⁵⁾ は靜的方法によつて同様に水素による酸化銅の還元速度を測定し、反應は自觸的とはならず、反應速度は最初非常に速かであるが、次第に減少して行くことを見出してゐる。

固体反応に於ては反應に與る固体の表面状態、結晶構造等が反應の経過に著しい影響を與へるであらうことは容易に想像される。この事は不均一接觸反應に於ける固体觸媒に對しても同様であつて、その接觸能が觸媒の製法、處理等によつて著しく變化すると云ふ事實とも關聯するものである。銅觸媒は各種の反應に對して最もよく使用せられるものの一つであるから、その接觸能と銅自身の關與する反應との關係を明かにすることは興味ある様に思はれる。

上述の水素による酸化銅の還元反應の経過の相違は試料酸化銅の状態の相違であらう事は容易に想像される。實際豫備實驗に於てかゝる豫想の正しい事が明かになつた。即ち銅鹽水溶液にアルカリを加へて生じた酸化銅は自觸的には進行しないが、之を 847°C にて五時間加熱したものは、曩に報告した如く自觸的経過をとるのである。本研究に於ては種々の温度に於ける斯かる熱處理が反應経過に如何なる影響を及ぼすかを明かにしようとしたものである。

實 驗

實驗裝置及び實驗方法は第一報及び第三報³⁾と全く同様であつて、56.5 cc の反應管中に試料酸化銅 10.00 g を封入し、之を 300°C にて充分排氣したる後、反應温度に 2 時間保ち、適當

- 1) 例 G. M. Schwab, H. S. Taylor and R. Spence, "Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics", p. 324, New York, 1937.
- 2) Wright and Luff, *J. Chem. Soc.*, **33**, 1, 504 (1878); Wright, Luff and Rennie, *ibid.*, **35**, 475 (1879); Wright and Menke, *ibid.*, **37**, 785 (1880); Berger, *Compt. rend.*, **158**, 1798 (1914); Sabatier and Espil, *ibid.*, **158**, 668 (1914); Peace and Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2179 (1921); Palmer, *Proc. Roy. Soc. A*, **105**, 444 (1923); J. Okayama, *Z. Elektrochem.*, **34**, 294 (1928); 川北公夫, 本誌, **14**, 79 (昭和15年).
- 3) 長谷川繁夫, 本誌, **17**, 49, 153 (昭和18年).
- 4) A. T. Larson and F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 346 (1925).
- 5) J. S. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 820 (1930).

なる壓力の水素を導入して反應を開始する。反應によつて生成した水は、反應管に接近して附したる側管をドライアイスにて冷却して系より除き、氣相中に殘存せる氣體の壓力を反應管に接続せる撥條壓力計及び水銀壓力計にて測定し、反應の進行狀態を追跡した。酸化銅は、一實驗を終る毎に、反應管中に乾燥空氣を導入することにより再酸化して連續的に使用した。

豫備實驗によつて反應經過の相違は、試料酸化銅の狀態の相違によるものである事を知つたが、酸化銅の狀態を變化させるには熱處理によつた。即ち沸騰した 1N 硝酸銅水溶液に 1N 苛性加里を滴加して生ずる沈澱を洗滌して K^+ 及び NO_3^- イオンを除き、 $100^\circ C$ にて乾燥し、粉碎して 150 目篩以下として貯藏する。斯くして得た褐黒色の酸化銅を、夫々適當な溫度にて空氣中に 5 時間加熱し、冷却したる後再び粉碎して使用した。斯かる熱處理によつて得たる酸化銅は色、見掛の比重等を著しく異にするものであるが、その處理溫度と性質との關係は第一表の如きものである。

Table I. The relation between heat treatment and properties of cupric oxide.

| Temperature of treatment | Apparent specific gravity | Colour (by Lovibond tintmeter) | | |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------|------|
| | | Red | Yellow | Blue |
| 300 | 3.6633 | 11.5 | 10.5 | 12.0 |
| 518 | 5.2376 | 9.0 | 8.0 | 10.0 |
| 614 | 5.4774 | 8.6 | 7.0 | 9.5 |
| 713 | 5.7172 | 10.0 | 7.5 | 11.5 |
| 808 | 5.7716 | 9.0 | 7.0 | 11.0 |
| 847 | 5.7894 | 7.0 | 5.0 | 8.6 |

第一表に見る如く、處理溫度が高くなる程見掛上の比重は大となり、その容積は小となる。此の事は明かに酸化銅の表面積が熱處理によつて小となることを示す。而して熱處理の溫度と共にその色調も變化し、低溫度處理のものは所謂褐色であるが、高温になるに従つて灰色を帯びて来る。此の色を Lovibond 色調計にて測定した結果は、第一表の如く、處理が低温である程色調は深く、且つ赤及び黄成分が多いが、高温では青成分が強くなると云ふ傾向が見られる。斯かる固體の色は結晶の構造、表面狀態等によつて變化し、見掛上の比重とも關係があるものと考へられるが、今の場合その定量的な關係に就いては不明である。

使用した水素は 20% 苛性加里を電解して得たものを苛性加里、白金石棉、五酸化磷上を通して精製したものである。

實驗結果

1. $300^\circ C$ 處理酸化銅.

$120, 160, 200, 240^\circ C$ の反應に於ける水素の減少 x と時間 t との關係を第一圖に示す。その經過は第一報にて報告した如き自觸的な經過とは全く異り、速度は最初大であるが次第に減少する。而してその初速度は反應溫度が低い程大であるが、水素は何れの場合に於ても完全に消失する。 $120^\circ C$ に於ける壓力減少は滑かに經過するが、 $160^\circ C$ 以上に於ては反應開始より約 100 秒附近にて $x \sim t$ 曲線に屈折點が現れ、此の屈折點は反應溫度が高い程早く現れ、又その時迄の壓力減少は小である。一方屈折點後の減少速度は逆に溫度の高い程急激となり、結局

全體として反應温度の高くなる程導入水素の消滅は速いである。

水素が完全に氣相中より消失したる後冷却側管を検したるに、何れの場合にも多量の水の凝結を認めたが、 120°C の場合のみは他に比較して凝結した水の量は明かに少量であつた。之を更に此の儘反應温度にて排氣した後、反應管の温度を約 300°C に上げ、側管を冷却し乍ら約 30 分放置したるに、 120°C の反應の場合には多量の水が新に凝結するのを認めたが、その他の場合には水の凝結は認められなかつた。

上の結果はすべて側管を冷却して、生成する水を系より除去したのであるが、

120°C に於て側管を冷却した場合と冷却せずして行つた場合とを比較すれば第二圖の如くなる。此の場合約 500 秒迄は反應経過は全く同一であるが、それ以後に於て冷却しない場合の減少は次第に緩慢となり、終に壓力減少が認められなくなる時には約 18 mm の氣體が残つた。

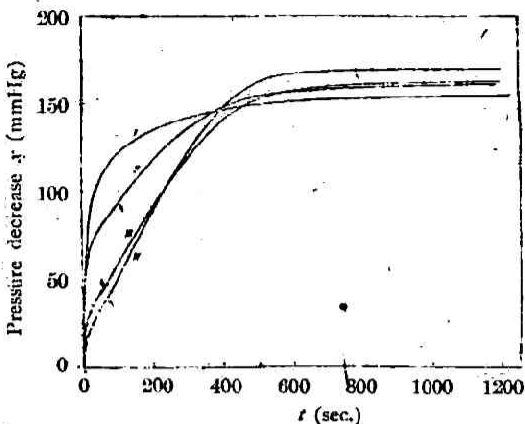


Fig. 1. Relation between pressure decrease x and time t with cupric oxide treated at 300°C .
I. 120° , II. 160° , III. 200° , IV. 240° .
Arrow indicates the point of inflection.

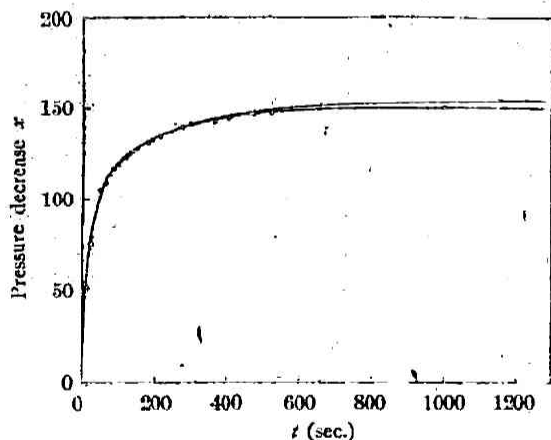


Fig. 2. Effect of condensation of water formed.
X with cooling, O without cooling.

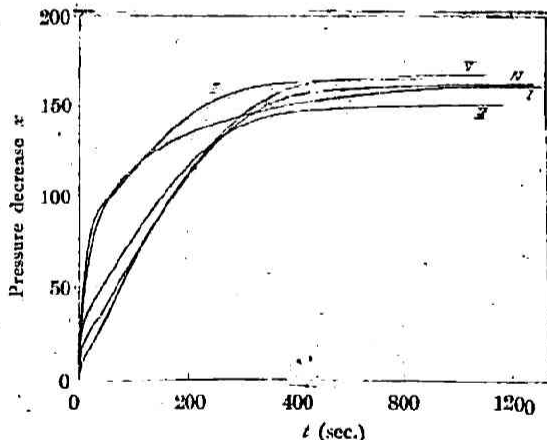


Fig. 3. $x-t$ curves with cupric oxide treated at 518°C .
I. 120° , II. 160° , III. 200° , IV. 240° , V. 280° .

2. 518°C 處理酸化銅.

$120, 160, 200, 240, 280^{\circ}\text{C}$ にて行つた結果を第三圖に示す。その経過は 300°C 處理の場合と全く同様であつて、 120°C に於ては壓力は滑かに減少するが、その他の場合にはすべて屈折點を生じ、その屈折點は反應温度が高い程短時間にて現れ、且つその時迄の壓力減少は小である。温度の處理の影響は低温度の反應に於て著しく現れる。即ち 120°C の反應は 300°C 處理の場合に比較してその速度が小となるが、高温の反應は 300°C 處理の場合と殆ど變らない。唯反應開始より屈折點迄の速度が僅かに小となる。

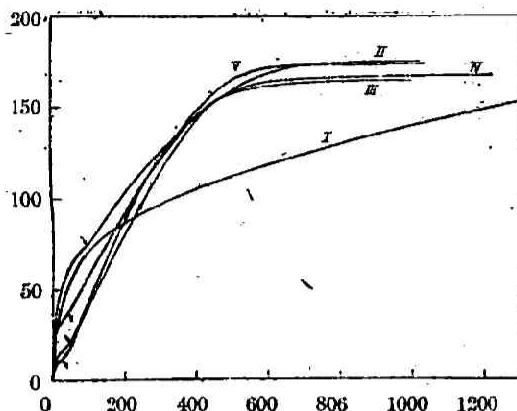


Fig. 4. $x-t$ curves with cupric oxide treated at 614°C. I. 120°, II. 160°, III. 200°, IV. 240°, V. 280°C.

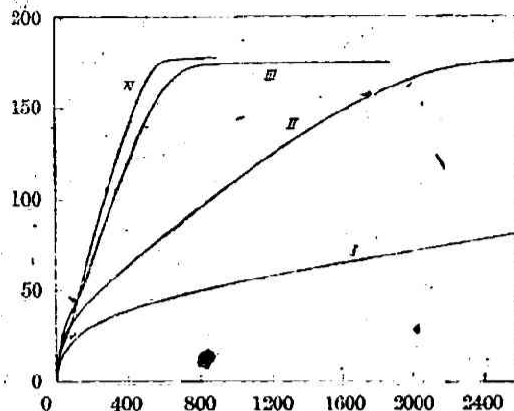


Fig. 5. $x-t$ curves with oxide treated at 713°C. I. 120°, II. 160°, III. 200°, IV. 240°C.

3. 614°C 及び 713°C 處理酸化銅.

614°C 及び 713°C にて處理した酸化銅に對して夫々 120, 160, 200, 240°C にて行つた實驗結果を第四圖及び第五圖に示す. 之等の場合にもその経過は 300, 518°C 處理の場合と同様である. 温度處理の影響は低温の反應に著しく現れ, 高温の反應では屈折點前の速度が處理温度の高い程小となる. 120°C に於ける反應は特に處理により著しくその速度が小となる. 713°C 處理の場合 160°C の反應にも屈折點が現れなくなる.

4. 808°C 處理酸化銅.

120, 160, 180, 200, 240, 250°C に於ける反應は第六圖の如くなる. 120°C の反應では處

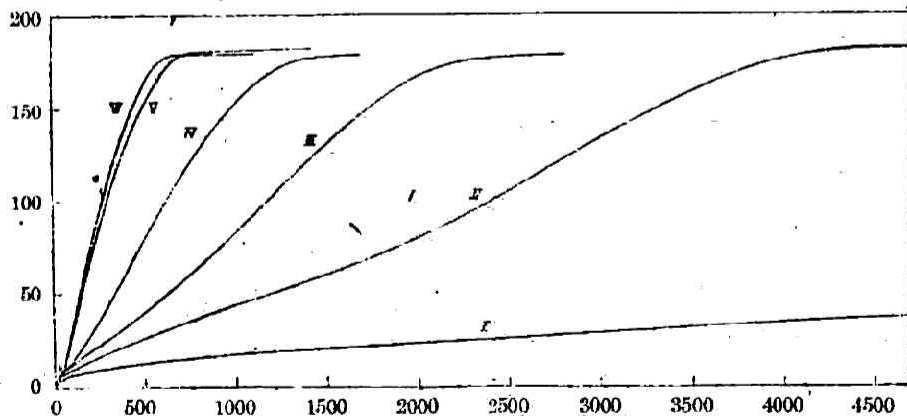


Fig. 6. $x-t$ curves with cupric oxide treated at 808°C. I. 120°, II. 160°, III. 180°, IV. 200°, V. 240°, VI. 280°C.

理の影響は更に著しく現れるが, その壓力減少の $x-t$ 曲線は低温度處理の場合と同様である. 然るに 160, 180, 200°C の反應では, その経過は從來と異り, 明かに自獨的な経過を見る事が出来る. 此の場合壓力は最初稍々急激に減少するが, その後暫く一様な速度で進行したる後

次第に速かになり、最大速度となつた後再び減少する。240, 280°C の反応では斯かる自觸的な経過を辿らず、低温度処理の場合と同様に屈折點が現れる。

5. 847°C 處理酸化銅.

此の試料については既に第一報～第三報に述べた如き自觸的な経過をとり、808°C 處理の如き反應の初期に於ける急激な壓力減少は認められない。又此の試料に於て 120°C にては水素導入後約 2 時間放置するも壓力は少しも變化しないことを認めた。

上の實驗に於て認められた屈折點と自觸的な経過とは一見その形が類似してゐる様であるが、その根本的な相違は次の如きものである。即ち屈折點は反應温度が高い程、時間 t 及び壓力減少 x が共に小なる位置にて現れ、從つてその $x \sim t$ 曲線は横軸に近くなるに反し、自觸現象の場合は反應温度が低い程 $x \sim t$ 曲線は横軸に近づく。

以上處理温度、反應温度を變化させて行つた結果を綜合すれば、(1) 120°C の反應では水素壓の減少速度は反應開始より次第に減少し、その $x \sim t$ 曲線には屈折點は現れない。温度處理が高温となる程その減少速度は著しく小となる。(2) 160°C 以上の反應では、反應開始直後の壓力減少経過は 120°C の反應の場合と同様であるが、短時間にしてその減少速度は變化し、 $x \sim t$ 曲線に屈折點を生ずる。(3) 處理温度が同一なる時、反應温度が高い程屈折點は時間 t 、壓力減少 x の小なる位置に現れる。(4) 反應温度が同一なる時、處理温度の高い程屈折點の現れる位置は t 及び x の小なる所である。(5) 温度處理の影響は低温の反應に於て著しく現れ、高温の反應では、單に屈折點の出現が僅かに早くなるに過ぎない。但し處理温度が高くなればその影響は高温反應にも現れる。

考 察

固体と氣體とが反應する時、(1) 最初に氣體が固体により吸着され、然る後反應する場合と (2) 固体表面に衝突した氣體が直に反應する場合とが考へられる。然し此の兩者の區別は、單に衝突した氣體分子の固体表面上に留る時間の長短によるものであつて、嚴密なものではない。而して普通の反應に於ては、衝突する氣體分子と固体との反應の速度は、それが直接に反應すると考へられる程速くはなく、先づ第一に固体による氣體の吸着が起るものと思はれる。從つて本實驗について、水素の吸着速度及び吸着水素分子と酸化銅との反應速度の測定する、水素壓の減少速度に對する影響を考へるに、若し生成せる水のドライアイスによる凝結速度が充分に速かであると假定すると、酸化銅に對する水素の吸着平衡が成立たない間は、反應の速度の如何に拘らず、壓力の減少は水素の吸着速度により支配される。何故ならば、若し反應の速度が大であれば、勿論壓力減少の速度は水素の吸着速度により決定されるが、反對に吸着分子の反應の速度が遅い場合でも、水素はその吸着平衡に達するまでは吸着によつて氣相中より消失するから、その壓力減少は吸着速度を與へる。

300°C 處理酸化銅について、その壓力變化の模様を考察するに、前述の如く水素の導入と同時に先づ最初に起るのは水素の吸着であると考へられる。然るに此の試料は第一表に見る如く、見掛の比重は小であり、その表面積は大であるから、其の吸着能力は大であり、水素が吸着平衡に達する爲には相當な時間を必要とすると思はれる。前述の如く吸着平衡に達しない間は水素の吸着速度が觀察されるのであるから、少く共此の試料を用ひた場合、反應の初期には水素の吸着現象が測定されるものと考へられる。斯かる吸着が平衡に達して眞の反應の速度が

問題となる様になれば、その経過はそれ迄とは多少異つたものとなり、それ迄の部分との間に屈折點を生ずることが豫想される。以上の事より考へて、 120°C の反應及び之より高温の場合の屈折點の現れる迄の部分の経過は水素の吸着によるものであらうと考へられる。即ち 120°C に於て眞の反應の速度は遅いが、酸化銅に對する水素の吸着が平衡に達する迄は水素は減少してゆく。此の温度に於ける吸着量は夫であつて、殆ど全部の水素が吸着してしまふのである。此の場合若し壓力の減少が反應によるものとすれば、水素壓の消失の際には、水素は全部水に變じたものであるから、之を排氣後反應管の温度を上げて、新しく水の凝結は認められない筈である。然るに實際は多量の水の生成が認められるから、吸着水素の一部は反應して水を生ずるが、大部分は其の儘反應しないものと思はれる。 160°C 以上の反應に於て反應開始より屈折點の現れる迄の部分は 120°C に於ける経過と同様であり、此の部分は水素の吸着平衡に達する迄の間で、その屈折點は水素が略々吸着平衡に達した點であると考へられる。何故ならば若し此の部分が反應による壓力減少であるとすれば、反應温度が低い程その初速度は大となり、此の反應は負の温度係數を有する事になるが、斯かる事は此の反應に對して考へられない。又 120°C の反應に於て、側管を冷却した場合と冷却しない場合との壓力減少の経過が最初の間は殆ど同一であつた。若し此の反應の速度が大であつて、水の生成が直に起るものとすれば、兩者の差は相當速かに現れる筈であるが、實際にはその差は反應の終期に於て現れる。此の事からも反應速度が小であり、壓力の減少は水素の吸着によるものである事が結論される。而して屈折點以後の部分は吸着水素と酸化銅との反應による部分であると思はれる。實際此の部分の壓力減少の速度は反應の初期とは異り高温となる程大となる。

更に高温にて處理した酸化銅に對する實驗結果も亦上の事を支持する様に思はれる。一般に固體粉末を高温にて熱すると、半融現象を惹起し、結晶表面上の突起が消滅し、活性中心の數を減じ、その吸着能、接觸能を減少することは周知の事である。本實驗に於ても、第一表に示す如く、處理温度が高くなる程見掛けの比重は大となり、從つてその容積及び表面積が小となる事を認めた。故に處理温度の高い酸化銅になる程その吸着能力は小となる筈である。既に述べた如く、反應温度が同一なる場合、處理温度の高い程屈折點は短時間且つ壓力變化が少い位置に現れるが、之はかゝる酸化銅では吸着量が小であり、速かに吸着平衡に達するためであるとして説明される。

Benton⁶⁾は各種酸化物に對する種々の氣體の吸着量を測定し、化學吸着と反應性との關係を明かにしようとして、異つた方法にて作つた3種の酸化銅に對する水素の吸着量を測定してゐる。それ等の結果は略々本實驗と同様であつて、低温にて作り、表面積が大である如き酸化銅への水素の化學吸着量は夫であり、又同一酸化銅に對しては高温となる程吸着量は小となる事を報告してゐる。

熱處理の影響は低温の反應程著しく現れ、高温の反應では僅かに屈折點の出現を早めるだけで餘り著しくはない。熱處理による半融現象は結晶稜、結晶尖端等に於て現れ、特にその表面が粗である程、低温にて半融するものと思へられる。一方かゝる結晶稜、結晶尖端が活性中心であると考へられるから、處理温度が高くなる程その吸着能力は小となる筈であり、この事は既に指摘した通り實驗結果とよく一致する。酸化銅による水素の吸着量は反應温度が高い

6) A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 887 (1923).

程小となり、直に吸着平衡に達する。従つて高温に於ては熱処理によつて惹起される活性中心の減少の影響は餘り著しくない。然るに 120°C の反應に於てはその吸着量は大きく、従つてその影響は著しく現れる。即ち活性なるものが少くなる程その吸着量は小となり、又吸着速度も小となるであらう。従つて壓力測定の結果は特に 120°C の反應に於て著しく熱処理の影響が現れる。

既に指摘した如く、 120°C に於てはその $x \sim t$ 曲線には屈折點は現れなかつた。即ち此の場合には水素は吸着平衡には達しない。而して此の様な場合には反應速度の大小の如何に拘らず吸着速度のみが觀察される筈である。實際高温にて處理した試料では、吸着速度が遅くなり、反應速度の方が大となる。例へば $713, 808^{\circ}\text{C}$ 處理のものについて反應終了後排氣の後試料の温度を上げて水生成は認められず、吸着した水素は全部反應したものと考へられる。然し此の場合吸着平衡に達するに長時間を要すると思はれるから、結局 120°C に於ける反應はすべて吸着速度を觀測してゐるものとする事が出来る。 847°C にて處理すれば、 120°C に於ては全く壓力變化が認められなくなる。之は吸着の活性中心が消滅して水素の吸着が斯かる方法にて測定し得ない程小さくなる事を示す。

低温度處理の酸化銅は活性度が大きく、吸着平衡に達すると直に眞の反應が起る事を認めた。一方更に高温にて處理したものは自觸現象を示す。而も之等は何れも吸着水素と酸化銅との實際の反應であるに拘らずその経過は全く異つたものである。此の事はその試料に於て反應の進行する位置の異なる事によるのではなからうかと思はれる。即ち低溫處理のものは表面の吸着活性點が多數あるに反し、自觸現象の現れる如き酸化銅に於ては、斯かる活性中心は殆ど消滅してしまつたものと考へられる。之等の活性中心が必ずしも反應に關與するものとは思はれないが、少く共反應に對して何等かの影響を與へるであらう事は容易に想像せられ、従つてその實際の反應が之等の活性中心の有無によつてその機構を異にする事も考へられる。即ち自觸現象が現れる爲には高温にて處理し、活性なる部分を半融して消滅し去る事が必要である。 808°C 處理の場合、 160°C の反應の初期には水素の吸着が起り、之が吸着平衡に達してから自觸現象が現れることが判る。

斯くの如く酸化銅と水素との反應には、酸化銅表面の活性なる場合と、不活性なる場合の自觸的な経過との二様のものがある事がわかる。從來固體反應が自觸的に進行すると云ふ事の代表的な例として、水素による酸化銅の還元反應が擧げられて來たが、此の反應が必ずしも自觸的には進行しないとの報告も見られる。即ち Larson and Smith⁴⁾ は Pease and Taylor²⁾ と同様なる流動法にて行つたが、水の生成には自觸的な経過は見られなかつた。又同じ反應を Lewis⁵⁾ は靜的方法にて水素壓の現象を測定する事により追跡したが、此の場合も自觸的には進行しない事を認めた。然るに斯くの如く自觸現象を示さない場合に於ては、使用した試料酸化銅はすべて鹽類よりアルカリにて沈澱せしめて作つた酸化銅を其の儘乾燥したものであつて、何等の熱處理を行つてゐない。斯かる酸化銅は、本實驗の結果よりすれば、自觸現象を示さないのは當然である。又 Lewis はその反應が他の氣體によつて抑制せられる事を報告してゐるが、この事もその試料の活性度が大きなる事を考へれば、當然豫想されることである。一方その他の自觸現象を呈する如き報告に於て使用されたものは、その製法には相異があるが、何れも或程度の熱處理を行つたものであり、之も本實驗の結果とよく一致する。

以上の如く表面状態の相異によつて酸化銅と水素との反應が異なることを見た。自觸的な經

過については既に報告した如き機構にて進行するが、今一つの反應機構に關しては上の實驗からは何も云ふ事は出来ない。Langmuir⁷⁾ は固體反應の自觸的に進行するものと然らざるものとを熱力學的に考察し、自觸的なものは反應核と生成物質との界面にて進行し、自觸的ならざるものはそれ等が固溶體を作るものであると説明してゐる。然し今の反應にてかかる固溶體が出来る様にも思はれず、此の反應機構を決定するためには更に詳細なる實驗を必要とする。

要 約

1. 種々の温度にて熱處理を施した酸化銅について、其の水素との反應速度を靜的方法にて壓力を測定することにより追跡した。
2. 120°C に於て壓力減少の速度は最初最大であつて次第に減少する。160°C 以上では最初 120°C の場合と同様に経過するが、短時間後に $x \sim t$ 曲線に屈折點を生ずる。
3. 處理温度、反應温度の $x \sim t$ 曲線に及ぼす影響より、屈折點の現れる迄の部分は、水素が吸着平衡に達する迄の部分で、それ以後は眞の反應が起つてゐるものと考へられる。

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻とを賜つた 恩師京都帝國大學 堀場信吉先生に深甚なる謝意を表す。

7) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2263 (1916).

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON COPPER CATALYST. (IV)

The Adsorption of Hydrogen by Cupric Oxide.

By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

The velocity of interaction between hydrogen and cupric oxides treated at various temperatures was statically followed by measuring the pressure of hydrogen. The cupric oxide used was prepared by the precipitation method as already reported (*This Journal*, 17, 49 (1943); 18, 145 (1944)) and then heated at desired temperature for give hours. The relation between their properties and the heat of treatment is tabulated in Table I. The apparatus and the experimental method are the same as the previous.

The results are shown in Figs. 1 to 6. (1) In case of the reactions at 120°C., the velocity of decrease in the hydrogen pressure falls gradually in the course of the reaction and the marked point in inflection does not appear in the $x \sim t$ curve. The velocity of the pressure decrease is the smaller, as the temperature of treatment is the higher. (2) In case of the reactions higher than 160°C., the course of the pressure decrease immediately after the start is as similar as the reactions at 120°C., but there is difference after a short time and the $x \sim t$ curve breaks off. (3) For a given sample, the point of inflection appears at the position where the time t and the pressure decrease x are the smaller, as the reaction temperature is the higher. (4) For a given reaction temperature, the temperature in treatment is the higher, as the inflection point appears at the smaller t and x . (5) The effect of the heat treatment is remarkable at the low temperature reactions, but it only slightly accelerates the appearance of the inflection point at the high temperature reactions.

From the above experimental results, it is supposed that at the part before the inflection point, hydrogen is not in adsorption equilibrium with cupric oxide, and after it, the observed decrease in hydrogen pressure is the true reaction. The cupric oxides treated at low temperatures reveal no autocatalysis, but the one treated at 847°C. does (*loc. cit.*). These differences are attributed to the existence of active centres on the oxide surface.

The Department of Applied Chemistry,
Meiji College of Technology.

(Received Feb. 1, 1945)